日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

16. 3. 2004

REC'D 2 9 APR 2004

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月27日

出願番号 Application Number:

特願2003-087395

[ST. 10/C]:

[JP2003-087395]

出 願 人
Applicant(s):

信越半導体株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月15日





【書類名】

特許願

【整理番号】

AX0225552S

【提出日】

平成15年 3月27日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】

群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越半導体株式会

社 半導体磯部研究所内

【氏名】

石崎 順也

【特許出願人】

【識別番号】

000190149

【氏名又は名称】

信越半導体株式会社

【代理人】

【識別番号】

100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】

菅原 正倫

【電話番号】

052-212-1301

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003388

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9901665

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子および発光素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々MgaZn1-aO(ただし、0 \leq a \leq 1)型酸化物により構成されるp型クラッド層、活性層及びn型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造により発光層部が形成され、前記n型クラッド層側が光取出面として使用されるとともに、該n型クラッド層の光取出面側の主表面に、MgaZn1-aO(ただし、0 \leq a \leq 1)型酸化物により構成され、かつ前記n型クラッド層よりもn型ドーパントの添加量が多いn型低抵抗層が設けられてなることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記n型低抵抗層の主表面の一部を覆う形で金属製のボンディングパッドが設けられてなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】 前記n型低抵抗層の有効n型キャリア濃度が 1×10^{17} / cm^3 以上 1×10^{20} / cm^3 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記n型低抵抗層on型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17}/c$ m3以上 $1 \times 10^{20}/c$ m3以下であることを特徴とする請求項3記載の発光素子。

【請求項5】 前記n型低抵抗層は、n型ドーパントがB、A1、Ga及びInの1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項 6】 前記 n 型低抵抗層はMOVPE法により、成長段階にTn 型ドーパントを含有した $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層として成長されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項7】 前記 n型低抵抗層は、最終的な n型ドーパント濃度よりも低い n型ドーパント濃度を有するM g a Z n 1-a O型酸化物層の形で気相成長後、該層の主表面から n型ドーパントを追加拡散して形成されたものであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の発光素子の

製造方法であって、各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成されるp型クラッド層、活性層及Un型クラッド層をこの順序で気相成長することにより、ダブルヘテロ構造を有する発光層部を形成する際に、前記p型クラッド層を形成後、酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後前記活性層及Unでが記u0 で前記u2 であることを特徴とする発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体を用いた発光素子、特に青色光あるいは紫外線の発光に適した発光素子およびその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

【特許文献1】

特開2001-44500号公報

[0003]

青色光領域の短波長発光を行なう高輝度発光素子が永らく要望されていたが、 最近になってA1GaInN系材料を用いることにより、このような発光素子が 実現している。また、赤色ないし緑色の高輝度発光素子と組み合わせることによ り、フルカラー発光装置や表示装置などへの応用を図ることも急速に進みつつあ る。しかしながら、A1GaInN系材料は比較的希少な金属であるGaとIn とが主成分となるため、コストアップが避けがたい。また、成長温度が700~ 1000℃と高く、製造時に相当のエネルギーが消費されるのも大きな問題の一 つである。これはコスト低減の観点においてはもちろん、省エネルギーや地球温 暖化抑制に関する議論が喧しい昨今では、時流に逆行するという意味においても 望ましくない。そこで、特許文献1には、サファイア基板上に、より安価なMg ZnO系化合物半導体層をヘテロエピタキシャル成長させた発光素子が提案され ている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、MgZnO系酸化物を、減圧雰囲気下にてMOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)法などの気相成長法で成長しようとすると、余剰電子を生ずる酸素欠損が形成されやすいため、発光素子を構成する上で不可欠なp型あるいは真性半導体型(以下、「intrinsic」の頭文字を使用して、「i型」ともいう)MgZnO系酸化物層の形成が容易でない問題がある。

[0005]

また、従来の発光素子は、光取出面側にp型クラッド層を位置させた構造のものが多く使用されている。この場合、p型クラッド層側に配置される金属電極は、光取出しをなるべく妨げないように、光取出面の一部領域のみを覆う形で形成される。そして、発光駆動電流の面内分布が電極近傍の領域に偏らないよう、p型ドーパントを高濃度ドープすることにより面内導電率を高めた電流拡散層をp型クラッド層上に成長し、その電流拡散層上に金属電極を形成することが行なわれている。

[0006]

しかし、ZnO系化合物半導体を用いた発光素子の場合、前記した酸素欠損の影響により、クラッド層レベルの導電率のp型半導体の作製ですら容易でないから、p型ドーパント濃度を高めた電流拡散用の高導電率のMgZnO系化合物半導体の作製は一層困難を極めるものとなり、発光素子の品質や性能、製品歩留まり及び製造効率のあらゆる側面において不利となることが予想される。

[0007]

本発明の課題は、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物からなる発光層部と、その光取出面側に配置された高導電率のMgZnO系化合物半導体層とを有する、光取出効率に優れた $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物系の発光素子を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するために、本発明の発光素子は、

各々 $\operatorname{Mg}_a\operatorname{Zn}_{1-a}\operatorname{O}$ (ただし、 $0\leq a\leq 1$)型酸化物により構成される p型クラッド層、活性層及 Vn 型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ

構造により発光層部が形成され、 $n型クラッド層側が光取出面として使用されるとともに、該 <math>n型クラッド層の光取出面側の主表面に、MgaZnl-aO(ただし、<math>0 \le a \le 1$) 型酸化物により構成され、かつ n型クラッド層よりも n型ドーパントの添加量が多い <math>n型低抵抗層が設けられてなることを特徴とする。

[0009]

光取出面側にp型クラッド層を位置させた発光素子構造では、その上に形成す る電流拡散用の低抵抗層も、当然p型のものとして形成しなければならない。し かし、MgaZn1-aO型酸化物は成長時に酸素欠損を生じやすいためにp型 の半導体を得るには相当の技術的工夫が必要であり、特に高導電率のp型半導体 を得ることは非常に困難である。 p型Mg a Z n 1 - a O型酸化物を得るために は、具体的には、該酸化物中の電子濃度を低減することが必要である。電子濃度 を低減するひとつの考え方としては、電子を正孔で補償する考え方がある。これ は、正孔を発生するLi等のp型ドーパント(アクセプタ)をMgaZn1-a O型酸化物中にドーピングすることでドナーを補償し、i型やp型の酸化物を得 ようとするものである。しかし、酸素欠損により発生する電子濃度は、最大オー トの均一なドーピングにより全て補償した上、電流拡散用に抵抗率を下げるため 、さらに余剰のホールを発生させようとすれば、p型ドーパントは電子濃度を大 幅に上回る程度に大量添加する必要が生ずる。しかし、このようなp型ドーパン トの大量添加は、MgZnO結晶中にp型ドーパントを主体とした粗大な異相結 晶を形成することにつながり、良好な品質のp型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物が 結局のところ得られなくなってしまうのである。

[0010]

そこで、本発明に発光素子においては、n型クラッド層側を光取出面として使用し、該 <math>n型クラッド層の光取出面側の主表面に、MgZnO型酸化物によりなる <math>n型低抵抗層を設けるようにした。 n型のMgZnO型酸化物は、<math>p型の場合は好ましくなかった酸素欠損を、<math>n型キャリア発生源としてむしろ有効活用できるので、はるかに製造が容易である。従って、電流拡散用の低抵抗層を製造する場合も、<math>p型キャリアの補償がほとんど不要であるため、<math>n型ドーパントの添加

量を比較的少なく留めつつ、電流拡散用に適した抵抗率の十分低いn型酸化物を容易にかつ高品質に得ることができる。

[0011]

この場合、n型低抵抗層の主表面の一部を覆う形で金属製のボンディングパッドを設けることができる。本発明の採用により電流拡散用の低抵抗層を高品質にて形成できるので、ボンディングパッドから供給される発光駆動電流を、該n型低抵抗層面内にて均一に拡散させることができる。その結果、光取出面直下にて発光層部を均一かつ効率的に発光させることができ、ひいては高輝度のMgZnO型酸化物系の発光素子を得ることができる。

[0012]

十分な電流拡散効果を得るには、n型低抵抗層のシート抵抗は概ね、 1×10 $16\Omega/cm^2$ 以下になっていることが望ましい。該シート抵抗は、n型低抵抗層を厚くすれば低減できるが、製造能率の低下につながるので、該厚さは例えば 0.1μ m以上 10μ m以下に設定することが望ましい。

[0013]

そして、n型低抵抗層の有効n型キャリア濃度は1×10¹⁷/cm³以上1×10²⁰/cm³以下であることが望ましい。有効n型キャリア濃度が1×10¹⁷/cm³未満では十分なシート抵抗低減が望めず、1×10²⁰/cm³を超えると、n型ドーパントの過剰添加に由来する異相生成が顕著となり、光吸収などによる発光輝度低下につながるので望ましくない。また、同様に理由により、n型低抵抗層のn型ドーパント濃度は1×10¹⁷/cm³以上1×10²0/cm³以下であることが望ましい。なお、n型低抵抗層のn型ドーパントは、B、A1、Ga及びInの1種又は2種以上を使用できる。n型低抵抗層は、例えばMOVPE法により、成長段階にてn型ドーパントを含有したMgaZn1-a0型酸化物層として成長することができる。他方、n型低抵抗層は、最終的なn型ドーパント濃度よりも低いn型ドーパント濃度を有するMgaZn1-a0型酸化物層の形で気相成長後、該層の主表面からn型ドーパントを追加拡散して形成することも可能である。

[0014]

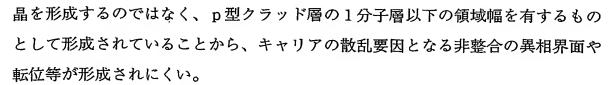
なお、n型クラッド層は、n型ドーパントを積極添加してもよいし、結晶中の酸素欠損により必要な導電率を確保できる場合は、n型ドーパントの積極添加を行なわない構成も可能である。

[0015]

また、活性層とp型クラッド層については、良質な真性あるいはp型半導体を得るために、種々の構造上の工夫を講ずることができる。例えば、活性層あるいはp型クラッド層となるMgZnO層中に、MgaZnlーaO型酸化物とは異種であってp型導電性を示すp型酸化物層を介挿する構成を採用することができる。この構成によれば、電子を吸収・補償する機能を、MgZnO層中に局所的に存在するp型酸化物層が担うことになるので、大量のp型ドーパントを添加する必要がなくなり、良好な品質のp型もしくはi型のMgaZnlーaO型酸化物を得ることができ、ひいては高発光効率の紫外線もしくは青色発光型発光素子の実現に寄与する。p型酸化物層の形成層数は特に限定されるものではないが、高発光効率を期待するためには、電子補償効果がMgZnO層中で一様に生じるようになっていることが当然望ましい。そのためには、複数のp型酸化物層を、MgZnO層の厚さ方向に分散形成すること、例えば周期的に形成することが望ましい。p型酸化物層としては、例えばCuO、NiO及びLiOのいずれかを主体とするものが使用できる。なお、CuOを使用する場合は、Cuの一部がGa等のIII族元素又はSr等のII族元素で置き換えられていてもよい。

[0016]

また、p型クラッド層中には、p型ドーパント濃度が当該p型クラッド層の平均濃度よりも高い高濃度ドープ層を、前記p型クラッド層の1分子層以下の領域幅を有するもの(いわゆるδドーピング層)として形成することができる。p型クラッド層において、p型ドーパントの高濃度ドープ層を、該p型クラッド層の1分子層以下の領域幅を有するものとして形成することにより、p型ドーパントがいわば層厚方向に局在化する。この、p型ドーパントの局在化層である高濃度ドープ層が、電子を吸収・補償する機能を担うことになるので、大量のp型ドーパントを添加する必要がなくなり、良好な品質のp型クラッド層を得ることができる。また、該高濃度ドープ層は、p型ドーパントの集合体である粗大な異相結



[0017]

本発明の発光素子において、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物は気相成長法により形成することができる。例えばスパッタ法やMBE法の採用も可能であるが、MOVPE法を用いた場合、以下に示す利点がある。MOVPE法では、成長中の酸素分圧を自由に変化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制できる。その結果、発光素子には不可欠のp型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 層、特に、酸素欠損濃度を10個/c m^3 以下としたp型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 層を実現できるようになる。酸素欠損濃度は低ければ低いほどよい(つまり、0個/c m^3 となることを妨げない)。

[0018]

MOVPE法によるp型クラッド層あるいは活性層の成長は、1 Torr (1.3× 10^2 Pa)以上の圧力を有した雰囲気中で行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性のp型クラッド層あるいは活性層を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧(O_2 以外の酸素含有分子も、含有される酸素を O_2 に換算して組み入れるものとする)が1 Torr (1.3× 10^2 Pa)以上とするのがよい。

[0019]

他方、MBE法を用いた場合、超高真空(~10⁻¹⁰Torr)中でp型クラッド層あるいは活性層の成長が行なわれるために、上記MOVPE法に比べて酸素欠損発生を抑制できないが、原子層オーダーでの層制御ができるという利点を有する。その結果、p型クラッド層あるいは活性層の結晶性を高めることが可能であり、さらに、MBE法を用いることで、上記した本発明におけるp型クラッド層中に介層されるp型酸化物層または/および高濃度ドープ層の層制御を高精度にて行なうことができ、より品質の高いp型クラッド層の形成が可能となる

[0020]

また、本発明の発光素子の製造方法は、上記本発明の発光素子を製造するために、各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成される p型クラッド層、活性層及びn型クラッド層をこの順序で気相成長することにより、ダブルヘテロ構造を有する発光層部を形成する際に、p型クラッド層を形成後、酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後活性層及びn型クラッド層を気相成長することを特徴とする。p型クラッド層を酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理してから、活性層以降の層成長を行なうようにすることで、p型クラッド層への酸素欠損形成がより効果的に抑制され、また、結晶性も改善されるので、より高品質のp型クラッド層が得られるようになる。

[0021]

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、添付の図面を用いて説明する。

[0022]

[0023]

他方、発光層部24の裏面側(p型クラッド層34側)は、Ag(Auあるい

はA1であってもよい)等の金属よりなる反射金属層22にて覆われ、該反射金属層22を介して、導電性基板であるSi基板7が貼り合わされている。さらに、Si基板7の裏面は、Au等の金属よりなる裏面電極15により覆われている。

[0024]

MgZnOはウルツ鉱型構造を有し、酸素原子層と金属原子(ZnイオンまたはMgイオン)層とが c 軸方向に交互に積層される形となっている。各層34,33,32,35は、いずれも c 軸方向に成長されたものである。MgZnOの結晶にて酸素イオンが欠落すると酸素欠損となり、n型キャリアである電子を生ずる。酸素欠損は、n型クラッド層32においては、適量であれば害にならず、むしろ電子源として積極活用できる。他方、p型クラッド層32や活性層33は、酸素欠損が多く形成されすぎると、n型キャリアが増加してp型導電性あるいは真性半導体特性を示さなくなるので、酸素欠損の発生抑制を図ることが重要である。

[0025]

[0026]

また、n型低抵抗層 35 は電流拡散層として機能し、n型ドーパントとして、B、A1、Ga及びInの1種又は2種以上、本実施形態ではA1が積極添加されている。n型低抵抗層 35 の厚さは 0.1μ m以上 10μ m以下であり、十分な電流拡散効果を得るため、そのシート抵抗は 1×10^{16} Ω/c m 2 以下に調整される。また、有効 n型キャリア濃度は $1\times10^{17}/c$ m 3 以上 $5\times10^{19}/c$ m 3 以下であり、積極添加される n型ドーパントの濃度は $1\times10^{17}/c$ c m 3 以上 $5\times10^{19}/c$ m 3 以下である。

[0027]

他方、p型クラッド層 34 には、p型ドーパントとして、例えば N、 Ga、 A l、 In、 Li の一種又は 2 種以上が微量含有されている。 p型キャリア濃度は 1×10^{16} 個/ cm^3 以上 8×10^{18} 個/ cm^3 以下、例えば 10^{17} 個/ $cm^3\sim10^{18}$ / cm^3 の範囲で調整される。

[0028]

活性層 3 3 は、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップを有するものが使用される。例えば、可視光発光に使用するものは、波長 4 0 0 nm~5 7 0 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(3.10 e V~2.18 e V程度)を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長 4 5 0 nm~5 0 0 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(2.76 e V~2.48 e V程度)を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長 2 8 0 nm~4 0 0 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(4.43 e V~3.10 e V程度)を有するものを選択する。

[0029]

[0030]

本実施形態においては、図3に示すように、p型クラッド層34中に、Mga Zn_{1-a} O型酸化物とは異種の酸化物、例えばCuO、NiOあるいはLiOからなるp型酸化物層34bが介挿されている。そして該p型酸化物層34bに対し、p型にドーピングされた Mg_aZn_{1-a} O型酸化物層34aが交互に積層されている。このような構造を採用することにより、p型クラッド層34中に

バックグラウンドキャリアとして存在する電子が、p型酸化物層 $3.4\,b$ に吸収・補償されるので、 Mg_aZn_{1-a} O型酸化物層 $3.4\,a$ 中のp型ドーパント濃度を下げても良好なp型導電特性が得られる。その結果、p型ドーパントが集合した異相領域が形成されにくくなり、良好な品質のp型もしくは i 型のMgZnO 酸化物層を得ることができる。

[0031]

p型酸化物層 3.4 bの層厚は、量子効果が発揮できる程度の膜厚に薄くしておき、トンネル効果を利用して発光層として機能しないように調整する。他方、該p型酸化物層 3.4 b と接するM g a Z n 1-a O型酸化物層 3.4 a は一種の障壁層に相当するものであり、バルク結晶としての性質が求められるため、逆にトンネル効果の影響が顕著とならないように、その層厚を1.5 n m以上に調整することが望ましい。

[0032]

上記p型酸化物は、MgZnOと結晶構造も格子定数も相違する。他方、p型酸化物層34bはp型クラッド層34中にてMgaZnlーaO型酸化物層34aと格子整合した形で形成されていないと、転位等の発生によりキャリアが散乱を受け、発光効率の低下を招くことにつながる。この場合、p型酸化物層34bの層厚が過剰になると格子緩和して、該p型酸化物層34bと接するMgaZnlーaO型酸化物層34aとの間に格子不整合が生じ、以降の成長層に貫通転位が形成される不具合が生ずる。これを避けるためには、p型酸化物層34bを形成する際に格子緩和しない程度の膜厚(臨界膜厚)で形成する必要があり、具体的には20nm以下の層厚にて形成することが好ましい。例えば、p型酸化物層34bをCuOあるいはNiOにて構成する場合は、MgZnOと格子整合するための臨界膜厚が3~5分子層程度なので、p型酸化物層34bを臨界膜厚以下となるように、1分子層以上3~5分子層以下の範囲とし、これと接するMgZnO層32aの層厚を20nm以下の範囲とし、これと接するMgZnO層32aの層厚を20nm以下、例えば15nm程度の層厚で形成することが望ましい。

[0033]

上記のようなp型酸化物層 3 4 b の形成層数は特に限定されるものではないが

、高発光効率を期待するためには、電子補償効果が対象MgZnO層中で一様に生じるようになっていることが当然望ましい。そのためには、図3に示すように、2層以上、すなわち複数のp型酸化物層34bをp型クラッド層34の厚さ方向に分散して形成すること、例えば周期的に形成することが望ましい。p型酸化物層34bをこのように複数層形成する場合、40型酸化物層44 45 と交互に積層される46 と47 の型酸化物層48 49 と交互に積層される48 49 の型酸化物層49 49 の層厚を前記した範囲に調整することが望ましい。

[0034]

図1の発光素子1は、ボンディングパッド9側が負、裏面電極15側が正となる極性で電圧印加することにより発光する。発光駆動電流はn型低抵抗層35内を面内拡散して発光層部24に供給される。活性層33で生じた発光光束は、ボンディングパッド9の周囲領域を光取出領域として取り出される。他方、活性層33の裏面側に向かう発光光束は、金属反射層22で反射されて光取出面側の発光光束に重畳されて取り出される。なお、n型低抵抗層35は活性層33よりもバンドギャップエネルギーが大きく設定され、発光光束に対してほぼ透明である

[0035]

0

以下、上記発光素子の製造工程の一例を説明する。まず、図2の工程1に示すように、サファイア基板10上にZnOからなるバッファ層11をエピタキシャル成長させる。次いで、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、活性層33及びp型クラッド層34をこの順序にてエピタキシャル成長させる。これら各層のエピタキシャル成長は、前述のMOVPE法もしくはMBE法にて成長させることができる。以下、MOVPE法の場合について説明を行なう。

[0036]

MOVPE法により、バッファ層11、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、活性層33及びp型クラッド層34を同一の反応容器内にて連続的に成長できる。なお、反応容器内の温度は、層形成のための化学反応を促進するため、加熱源(本実施形態では赤外線ランプ)により調整される。各層の主原料としては次のようなものを用いることができる。

- ・酸素源ガス:酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、 N_2 O、NO、NO2、CO、 H_2 Oなど。本実施形態では、 N_2 O (亜酸化窒素)を用いている。
- ・Zn源ガス:ジメチル亜鉛(DMZn)、ジエチル亜鉛(DEZn)など。
- · Mg源ガス:ビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp2Mg) など。
- · C u 源ガス: ヘキサフロロアセチルアセトナート銅など。
- ・Ni源ガス:シクロペンタジエニルニッケル、メチルシクロペンタジエニルニッケルなど。
- ・Li源ガス:ノルマルブチルリチウムなど。 なお、Cu源ガス、Ni源ガス及びLi源ガスは、p型酸化物原料ガスである

[0037]

また、p型ドーパントガスとしては次のようなものを用いることもできる;

- ·Li源ガス:ノルマルブチルリチウムなど。
- ·Si源ガス:モノシランなどのシリコン水素化物など。
- · C源ガス:炭化水素(例えばCを1つ以上含むアルキルなど)。
- ・Se源ガス:セレン化水素など。

[0038]

また、A1、Ga及びIn等のIII族元素の1種又は2種以上は、V族元素であるNとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のようなものを使用できる。

- ・A 1 源ガス; トリメチルアルミニウム (TMA1)、トリエチルアルミニウム (TEA1) など。
- ・Ga源ガス;トリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)など。
- ・In源ガス;トリメチルインジウム(TMIn)、トリエチルインジウム(TEIn)など。

p型ドーパントとして金属元素 (Ga) とともに窒素 (N) が使用される場合

、p型クラッド層の気相成長を行なう際に、N源となる気体を、Ga源となる有機 金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施形態では、酸素成分源として使用する N_2 OがN源としても機能する形となる。また、モノメチルヒドラジン等の有機金属をN源として使用しても良い。

[0039]

[0040]

上記の各原料ガスをキャリアガス(例えば窒素ガス)により適度に希釈し、反応容器内に供給する。なお、各層の混晶比の違いにより、層毎にMg源及びZn源となる有機金属ガスMOの流量比をマスフローコントローラMFC等により制御する。また、酸素源ガスであるN2O及びドーパント源ガスの流量もマスフローコントローラMFCにより制御する。

[0041]

[0042]

上記アニール処理が終了すれば、酸化性ガス雰囲気を保持した状態にて基板温度を、欠損等の発生を抑制するために250~350℃(本実施形態では350℃)に設定される第一温度に低下させる。そして、温度が設定値に安定すれば酸化性ガスの供給を止め、窒素ガスで反応容器内を置換して酸化性ガスを十分にパージアウトする。パージ時間は、反応容器の形状や容積によっても異なるが、5秒以上確保することが有効である。

[0043]

次いで、有機金属ガスMOを反応容器内に供給し、例えば図1のバッファ層11の一部をなす最初の金属原子層をALE法(Atomic Layer Epitaxy法)により単原子金属層として形成する。ALE法では自己停止機能により金属原子層の成長は1原子層分で飽和し、有機金属ガスMOの供給を継続しても、それ以上の金属原子層の成長は起こらない。その後、有機金属ガスMOの供給を停止し、窒素ガスで反応容器内を置換して有機金属ガスMOを十分にパージアウトした後、酸素源ガス(酸化性ガス雰囲気でもある)としてN2Oを導入し、ALE法により酸素原子層を1原子層分形成する。これにより、基板10上にはMgZnO層が1分子層分だけ形成されたことになる。

[0044]

その後、酸化性ガス雰囲気を保持したまま、反応容器内の温度を400~800℃に設定される第二温度(本実施形態では750℃)に昇温し、さらに有機金属ガス(金属源ガス)を連続的に流すことで、バッファ層の残余の部分を通常のMOVPE法により成長させる。なお、より結晶性及び平坦性の高いバッファ層を得る観点から、最初の複数分子層をALE法により成長させてもよい。

[0045]

バッファ層11の形成が終了すれば、n型低抵抗層35、n型クラッド層32、活性層33及びp型クラッド層34をこの順序にTMOVPE法により形成する。n型クラッド層32は、酸素分圧を常圧以下(例えば t o r r 以下)に下げ、酸素欠損を積極形成しながら成長させる。このとき、n型ドーパントガスを、M g a Z n 1 - a O型酸化物層32の原料ガス(金属源ガス+酸素源ガス)の供給を継続しつつ、一定流量により供給する。これにより、n型低抵抗層35は、

 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物にn型ドーパントが一様にドーピングされたものとして得られる。他方、n型クラッド層 32 は、n型低抵抗層 35 よりも高抵抗率のものとして形成され、n型ドーパントガスを流さないか、又は流す場合でも、その流量はn型低抵抗層 35 成長時よりも低く設定される。

[0046]

[0047]

p型酸化物層 34b を間欠成長させる際には、 Mg_aZn_{1-a} O型酸化物層 34a の成長を継続しながらp型酸化物層 34b の成長も同時進行させるように することができる。この場合、図4において示すように、MgZn O金属源ガスの供給は、小流量期間においてもゼロではない一定流量値NSO'となるように流量制御する。この場合、p型酸化物層 34b は、p型酸化物とMgZn Oとが混在した領域となる。

[0048]

他方、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aの成長を停止させた状態で、p型酸化物層 34bを成長させるようにすることもできる。これは、図4においては、小流量期間においてMgZnO金属源ガスの流量NS0をゼロとすることを意味する。 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aの成長を停止させた状態で、p型酸化物層 34bの成長を行なうことで、その停止期間が一種の熱処理期間として作

用する結果、結晶性が改善されてより欠陥の少ないp型クラッド層34の成長が可能となる。また、MgZnO金属源ガスの供給を遮断し、酸素源ガスの供給のみを一定時間継続した後、p型酸化物金属源ガスの供給に切り替えるようにすると、酸素欠損等の欠陥発生をより効果的に防止することができる。

[0049]

また、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aの成長時には、p型ドーパント(例えばGaとNとの共添加)によるドーピングを行なう。p型ドーパントガスは、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aの原料ガス(金属源ガス+酸素源ガス)の供給を継続しつつ、一定流量により供給を行なうことができる。このようにすると、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層 34aはp型ドーパントが一様にドーピングされた構造を有するものとなる。

[0050]

他方、図5に示すように、p型ドーパント濃度がp型クラッド層34(あるいは $Mg_ZZn_{1-z}O$ 型酸化物層34a)の平均濃度よりも高い高濃度ドーピング層(以下、 δ ドーピング層という)34cを、 $Mg_ZZn_{1-z}O$ 型酸化物層34aの1分子層以下の領域幅を有するものとして、形成することもできる。このようにすると、バックグラウンド電子濃度を低減する効果が一層顕著なものとなり、p型クラッド層34全体の平均p型ドーパント濃度を低減することができるので、発光効率をさらに改善できる。 δ ドーピング層34cは、 Mg_ZZn_1 0型酸化物層34a中において2層以上周期的に形成することで、電子補償効果を一層高めることができる。

[0051]

るドーピング層 3 4 c における p型ドーパントの供給量は、p型ドーパントガス分子による被覆率が、1/20以上1/4分子層以下となるように調整することが望ましい。1/20分子層未満ではバックグラウンドの電子濃度低減効果が不十分となる。また、1/4分子層を超えると p型ドーパントの添加量が過剰となりやすくなり、発光効率の低下等につながる。また、δドーピング層 3 4 c の形成間隔は、Mg Z n O層 3 4 a の分子層換算にて10~500分子層の範囲にすることが望ましい。10分子層未満では、p型ドーパントの添加量が過剰とな

りやすくなり、発光効率の低下等につながる。他方、500分子層を超えると、 バックグラウンドの電子濃度低減効果あるいはp型導電性の付与が不十分となる 場合がある。

[0052]

上記るドーピング層 34 c は、 Mg_aZn_{1-a} O型酸化物の原料ガス(金属源ガス+酸素源ガス)に対する p 型ドーパントガスの供給濃度比を一時的に増加させることにより形成できる。複数の δ ドーピング層 34 c を層厚方向に分散して形成する場合は、p 型ドーパントガスの供給濃度比を間欠的に増加させることにより形成可能である。図 δ は、そのガス供給シーケンスの一例を示すものであり、MgZnO 金属源ガスの流量を、NS1 となる大流量期間と、該NS1 より小さいNS0 となる小流量期間とが交替するように切り替え、また、酸素源ガスの流量を、NX1 となる大流量期間とが交替するように切り替える一方、p 型ドーパントガスは、MgZnO 原料ガスの大流量期間に対応する小流量期間(流量:ND0)と、同じく小流量期間に対応する大流量期間(流量:ND0)とが交替するように切り替える。

[0053]

トガスを供給すれば、極めて急峻な濃度変化プロファイルを得ることが可能となる。

[0054]

図7は、上記の方法により最終的に得られる p型クラッド層 34 の詳細構造を模式的に示すものである。この構造では、複数の 8 ドーピング層 34 c が M g a Z n 1-a O型酸化物層 34 a 中に周期的に形成され、その M g a Z n 1-a O型酸化物層 34 a に対し p 型酸化物層 34 b がさらに周期的に形成される、いわば二重周期構造を有してなる。これにより、バックグラウンド電子濃度の低減効果を最大限に引き出すことができ、p型クラッド層 34 に対する p 型導電性の付与を確実に行なうことができるとともに、図 1 の構造としたときの発光素子の発光効率ひいては輝度の向上に寄与する。

[0055]

また、図8に示すように、活性層33に対してもp型酸化物層33bを全く同様に形成でき、バックグラウンド電子濃度の低減、ひいては発光効率の向上に寄与する。この場合、活性層33の全体は真性半導体型(i型)の導電特性を有している必要があり、 Mg_aZn_{1-a} O型酸化物層33aはノンドープとする。

[0056]

なお、活性層33及びp型クラッド層34を成長する際は、酸素欠損発生を抑制するために、反応容器内の圧力を10Torr以上に保持することが有効である。これにより酸素の離脱が一層抑制され、酸素欠損の少ないMgZnO層を成長することができる。特に酸素成分源としてN20を使用する場合、上記の圧力設定によりN20の解離が急激に進行することが防止され、酸素欠損の発生をより効果的に抑制することが可能となる。雰囲気圧力は高ければ高いほど酸素離脱抑制効果は高められるが、760Torr(1.01×105Pa又は1気圧)程度までの圧力でも効果は十分顕著である。例えば、760Torr以下であれば、反応容器内が常圧又は減圧となるので容器シール構造が比較的簡略なもので済む利点がある。他方、760Torrを超える圧力を採用する場合は、容器内が加圧となるので内部の気体が漏れ出さないようにやや強固なシール構造を、また、圧力が相当高い場合には耐圧構造等を考慮する必要があるが、酸素離脱抑制

効果は一層顕著となる。この場合、圧力の上限は、装置コストと達成できる酸素離脱抑制効果との兼ね合いにより適当な値に定めるべきである(例えば、760 0Torr ((1.01×10⁶ Pa又は10気圧)程度)。

[0057]

なお、p型クラッド層34を形成後、以降の層の成長を行わずにp型クラッド層34を酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理し、その後活性層33及びn型クラッド層32を気相成長するようにしてもよい。これにより、p型クラッド層32の酸素欠損発生を一層効果的に抑制でき、酸素欠損の少ない高品質のp型クラッド層を得ることができる。また、活性層33の成長後、n型クラッド層32の成長前に、該活性層33を同様の酸化性ガス雰囲気中にてアニール処理することもでき、高品質の活性層を同様に得ることができる。アニール処理は、層の成長温度と同程度に設定することができる。この場合、p型クラッド層34あるいは活性層33を所定の温度で成長後、その温度をキープしたまま原料ガスの供給を停止し、代わって酸化性ガスを反応容器内に導入すれば、アニール処理を極めて簡単に行なうことができる。なお、酸化性ガスはO2のほか、N2O、NO、NO、NO、CO、H2Oなどを採用できる。

[0058]

図2に戻り、以上のようにして成長が終了すれば、工程2に示すように、裏面電極15及び金属反射層22を予め形成したSi基板を、p型クラッド層34の主裏面に重ね合わせて密着させ、さらに適当な温度で熱処理することにより貼り合わせを行なう。他方、n型低抵抗層35から、サファイア基板10をバッファ層11とともに除去し、その除去面にボンディングパッド9を蒸着等により形成し、さらに電極ワイヤ47をボンディングすれば、図1に示す発光素子1が得られる。

[0059]

なお、以上説明した製造方法では、各層の成長をMOVPE法にて行ったが、MBE法を採用することも可能である。例えばp型酸化物層としてLiO層を形成したりあるいはp型ドーパントとしてLiを使用する場合は、固体Liをp型酸化物形成原料あるいはドーピング源として用いることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の発光素子の具体例を積層構造にて示す模式図。

【図2】

図1の発光素子の製造工程説明図。

【図3】

図1の発光素子の、p型クラッド層の構造を示す模式図。

【図4】

図3のp型クラッド層をMOVPE法により形成する場合の、ガス供給シーケンスの一例を示す模式図。

【図5】

p型ドーパントを δ ドーピングした M g a Z n 1 -a O 型酸化物層の構造を示す模式図。

【図6】

図 5 のM g $_a$ Z n $_{1-a}$ O型酸化物層をMOVPE法により形成する場合の、ガス供給シーケンスの一例を示す模式図。

【図7】

δドーピング層とp型酸化物層とを二重周期にて形成したp型クラッド層の構造を示す模式図。

【図8】

活性層にp型酸化物層を周期的に形成した例を示す模式図。

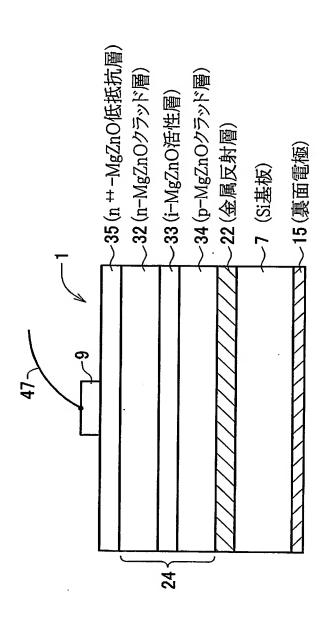
【符号の説明】

- 1 発光素子
- 32 n型クラッド層
- 3 3 活性層
- 34 p型クラッド層
- 35 n型低抵抗層
- 47 ボンディングパッド

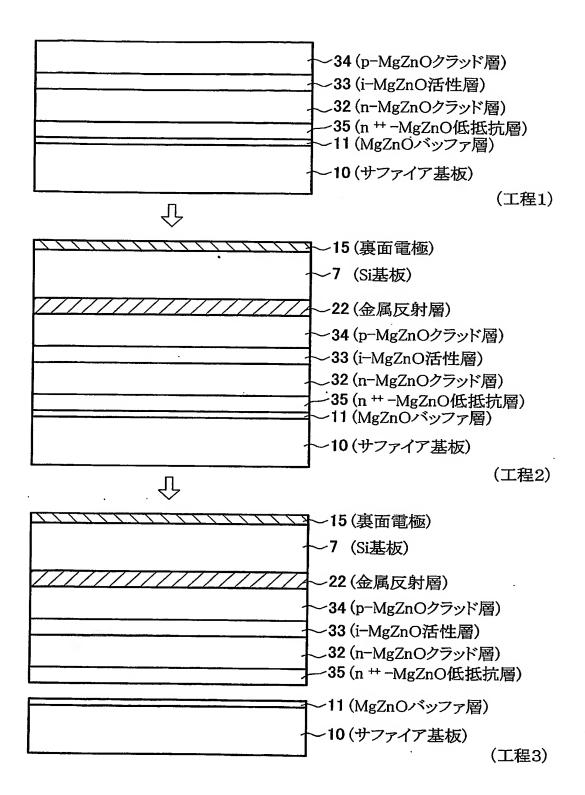


図面

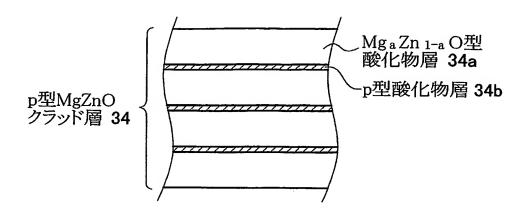
【図1】



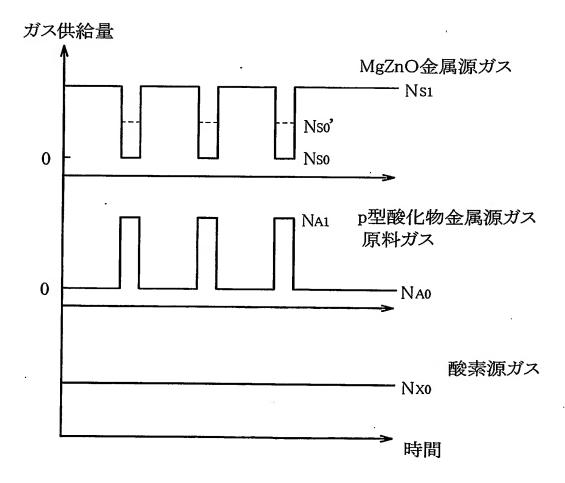
【図2】



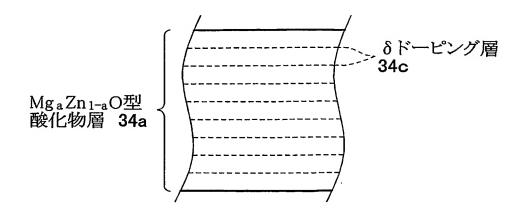
【図3】



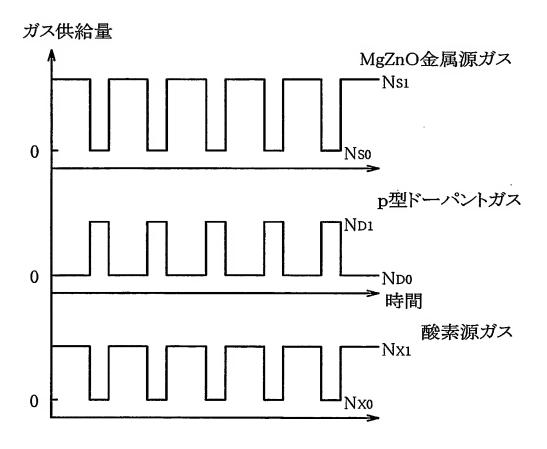
【図4】



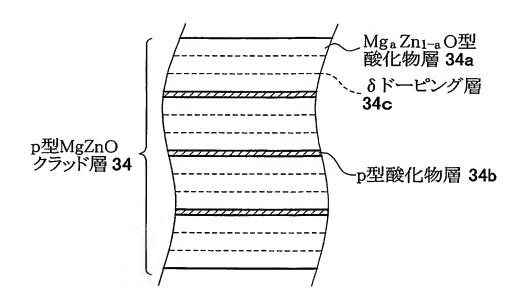




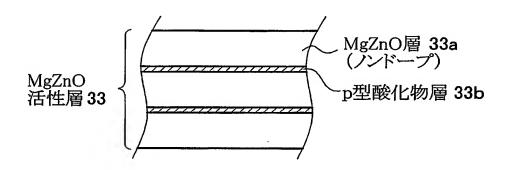
【図6】



【図7】



【図8】





【要約】

【課題】 Mg_aZn_{1-a} O型酸化物からなる発光層部と、その光取出面側に配置された高導電率のMgZnO系化合物半導体層とを有する、光取出効率に優れた Mg_aZn_{1-a} O型酸化物系の発光素子を提供する。

【解決手段】 発光素子 1 は、各々 $Mg_aZn_{1-a}O$ (ただし、 $0 \le a \le 1$)型酸化物により構成される p 型クラッド層 3 4、活性層 3 3 及び n 型クラッド層 3 2 がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造により発光層部 2 4 が形成され、n 型クラッド層 3 2 側が光取出面として使用される。また、該 n 型クラッド層 3 2 の光取出面側の主表面に、 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物により構成され、かつ n 型クラッド層 3 2 よりも n 型ドーパントの添加量が多い n 型低抵抗層 3 5 が設けられてなる。

【選択図】 図1

特願2003-087395

出願人履歴情報

識別番号

[000190149]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

氏 名

信越半導体株式会社